

FP1082-PCT ISR Cited Ref ④/6 (Spec)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-238203

(43)Date of publication of application : 12.09.1995

(51)Int.Cl. C08L 33/14
C08L101/02

(21)Application number : 06-056673

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 01.03.1994

(72)Inventor : TANABIKI FUMIO

(54) AQUEOUS EMULSION COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a one-pack type cross-linkable aqueous emulsion composition having excellent storage stability and mechanical stability, capable of forming a cross-linked coating film having excellent heat resistance, water resistance, etc. by normal-temperature drying.

CONSTITUTION: An oxocarboxylic acid acyl group-containing polymerizable unsaturated monomer and a polymerizable unsaturated monomer nonreactive with an oxocarboxylic acid acyl group are subjected to emulsion polymerization in an aqueous medium to produce an aqueous emulsion composition containing polymer particles to which the oxocarboxylic acid acyl group is introduced. Acetoacetoxyethyl (meth)acrylate is included in the oxocarboxylic acid acyl group and a (meth)acrylic acid ester, a styrenic monomer or a carboxyl group-containing monomer are included in the nonreactive monomer. The aqueous emulsion composition is mixed with an amino compound containing plural amino groups in the molecule such as hexamethylenediamine to give a cross-linkable aqueous emulsion composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3454564

[Date of registration] 25.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-238203

(43) 公開日 平成7年(1995)9月12日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/14	L J G			
101/02	L T B			

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-56673

(22) 出願日 平成6年(1994)3月1日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 田藤 文大

新潟県新井市諏訪町2-1-14

(74) 代理人 弁理士 鉢田 充生 (外1名)

(54) 【発明の名称】 水性エマルジョン組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 貯蔵安定性及び機械的安定性に優れ、耐熱性、耐水性等に優れた架橋塗膜を常温乾燥により形成できる一液型架橋性水性エマルジョン組成物を得る。

【構成】 オキシカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体と、オキシカルボン酸アシル基に対して不活性な非反応性の重合性不飽和単量体とを水性媒体中で乳化重合し、オキシカルボン酸アシル基が導入されたポリマー粒子を含む水性エマルジョン組成物を製造する。オキシカルボン酸アシル基を有する単量体には、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレートなどが含まれ、非反応性の単量体には、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン系単量体やカルボキシル基を有する単量体などが含まれる。前記水性エマルジョン組成物にヘキサメチレンジアミンなどの分子内に複数のアミノ基を有するアミノ化合物を添加することにより、架橋性水性エマルジョン組成物を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オキソカルボン酸アシル基が導入されたポリマー粒子を含む水性エマルジョン組成物。

【請求項2】 オキソカルボン酸アシル基がアセトアセチル基である請求項1記載の水性エマルジョン組成物。

【請求項3】 (A) オキソカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体と、(B) オキソカルボン酸アシル基に対して不活性な非反応性の重合性不飽和単量体との共重合体で構成されたポリマー粒子を含む請求項1記載の水性エマルジョン組成物。

【請求項4】 共重合体を形成する重合性不飽和単量体全体に対するオキソカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体の割合が0.5～50重量%である請求項3記載の水性エマルジョン組成物。

【請求項5】 (A) オキソカルボン酸アシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルと、(B) (メタ)アクリル系単量体およびスチレン系単量体から選ばれ、かつガラス転移温度-60℃～50℃の重合体を形成する少なくとも一種の共重合可能な重合性不飽和単量体との共重合体で構成されたポリマー粒子を含む請求項3記載の水性エマルジョン組成物。

【請求項6】 (A) オキソカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体、(B1) ガラス転移温度50℃以上の重合体を形成する少なくとも1つの硬質単量体、(B2) ガラス転移温度25℃以下の重合体を形成する少なくとも1つの軟質単量体、および(B3) カルボキシル基又はその塩を有する不飽和単量体との共重合体で構成されたポリマー粒子を含む請求項1記載の水性エマルジョン組成物。

【請求項7】 (A) オキソカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体1～15重量%、(B1) 硬質単量体20～80重量%、(B2) 軟質単量体20～80重量%、および(B3) カルボキシル基又はその塩を有する不飽和単量体0.1～10重量%の共重合体で構成されたポリマー粒子を含む請求項6記載の水性エマルジョン組成物。

【請求項8】 オキソカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体を含む重合性ビニル単量体を、水性媒体中、乳化重合する水性エマルジョン組成物の製造方法。

【請求項9】 オキソカルボン酸アシル基が導入されたポリマー粒子を含む水性エマルジョンと、分子内に複数のアミノ基を有するアミノ化合物とを含む架橋性水性エマルジョン組成物。

【請求項10】 アミノ化合物が、ジアミン類、ポリアミン類、ヒドラジン類、ジカルボン酸ジヒドラジド類および炭酸ポリヒドラジド類から選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項9記載の架橋性水性エマルジョン組成物。

【請求項11】 ポリマー粒子のオキシ基とアミノ化合物のアミノ基との割合が、アミノ基/オキシ基(モル

比)=0.6～1.4である請求項9記載の架橋性水性エマルジョン組成物。

【請求項12】 (a) アセトアセチル基を有する(メタ)アクリル酸エステル2～10重量%と、(メタ)アクリル系単量体およびスチレン系単量体から選択され、かつガラス転移温度-50℃～40℃の重合体を形成する重合性ビニル単量体98～90重量%との共重合体で形成されたポリマー粒子と、(b) 炭素数2～12のポリメチレンジアミン、炭素数4～16のポリエチレンジアミン、ヒドラジン類および炭素数2～12の飽和脂肪族ジカルボン酸ジヒドラジドから選ばれた少なくとも1種の化合物とを含む組成物であって、ポリマー粒子のアセトアセチル基とアミノ化合物のアミノ基との割合が、アミノ基/アセトアセチル基(モル比)=0.8～1.2である架橋性水性エマルジョン組成物。

【請求項13】 オキソカルボン酸アシル基が導入されたポリマー粒子を含む水性エマルジョン組成物と、分子内に複数のアミノ基を有する化合物とを混合する架橋性水性エマルジョン組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紙、プラスチック、繊維、無機物などで形成された各種基材の被覆剤、塗料などのバインダー、金属箔などの金属、フィルム、プラスチック、セラミックス、木材などの接着剤などとして有用な水性エマルジョン組成物、この組成物を含む架橋性水性エマルジョン組成物およびそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水性エマルジョンは、溶剤型と異なり、無公害性、省資源性、作業性などに優れている。そのため、水性エマルジョンは、被覆剤、バインダー、接着剤などとして広く利用されている。しかし、水性エマルジョンのポリマーは粒子の形態で存在しており、かつ分子量が一般に50万～100万という高分子量である。そのため、基材などに対する浸透性、基材に対する密着性が小さいだけでなく、造膜性が樹脂溶液に比べて劣り、平滑で耐性の高い塗膜を得ることが困難である。

【0003】これらの塗膜性能を向上させるため、架橋性を有するエマルジョンが利用されており、近年では、さらに、低温で反応し、しかも安定性の高い架橋性エマルジョンが求められている。

【0004】このような架橋性を有するエマルジョンとして、一般的には二液硬化型エマルジョン組成物が使用されている。しかし、二液型硬化型エマルジョン組成物では、使用に際して二成分を混合しなければならないため、作業性が低下するとともに、組成物のポットライフが短い。そこで、自己架橋性を有する一液型のエマルジョンの開発が行われている。しかし、一液型の架橋性エマルジョンは、互いに反応する官能基を同一粒子内に有

しているため、重合過程や貯蔵中に架橋反応が生じ易い。そのため、エマルジョンのポットライフが短くなるとともに、一旦架橋反応が生じると、造膜性が低下したり、塗膜の耐熱性、耐溶剤性、耐水性などの向上が望めなくなる。

【0005】これらの課題を改善するため、例えば、特開平5-105799号公報には、エマルジョンの分散粒子が、エポキシ基を導入した共重合体の相とカルボキシル基を導入した共重合体の相とからなり、エポキシ基に対して特定量のスルホン酸イオン又は硫酸エステルイオンを含有するエマルジョン組成物が開示されている。しかし、このエマルジョン組成物では、ポリマー粒子がコア-シェルの2相構造を有しているため、相の界面では重合過程のみならず貯蔵時にも架橋反応が進行する。そのため、架橋性官能基を有する単量体を架橋反応に有効に利用できない。また、スルホン酸イオンなどの触媒を用いる必要があると共に、架橋反応を促進するためpHを調整する必要がある。さらに、重合を2段階で行うため、製造工程が煩雑化し、生産性も低い。

【0006】特開昭63-284280号公報には、カルボキシル基を導入したスチレン-アクリル共重合体エマルジョンや(メタ)アクリル系重合体エマルジョンに、炭酸亜鉛アンモン水溶液又は炭酸ジルコニールアンモン水溶液を添加し、pH6.8以上とした接着剤が提案されている。しかし、このエマルジョン組成物においては、反応性を高めると貯蔵安定性や機械的安定性が低下し、安定性を高めるため反応性を低下させると、常温で耐水性の高い塗膜が形成できない。また、アンモニアまたはアミン臭が強くなるため、作業環境上好ましくない。

【0007】

【発明が解決しようとする問題点】したがって、本発明の目的は、常温で架橋塗膜を形成する組成物を得る上で有用な水性エマルジョン組成物、およびこの組成物を含む架橋性水性エマルジョン組成物を提供することにある。

【0008】本発明の他の目的は、一液型であっても貯蔵安定性および機械的安定性に優れた架橋性水性エマルジョン組成物を提供することにある。

【0009】本発明のさらに他の目的は、官能基を架橋反応に有効に利用でき、耐熱性、耐溶剤性、耐水性の高い架橋塗膜を与える架橋性水性エマルジョン組成物を提供することにある。

【0010】本発明のさらに他の目的は、前記の如き優れた特性を有する水性エマルジョン組成物を、特殊な方法によることなく、簡便に製造できる方法を提供することにある。

【0011】

【発明の構成】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、オキシカルボン酸アシル基が導入され

たポリマー粒子を含む水性エマルジョンと、分子内に複数のアミノ基を有する化合物とを含む組成物が、貯蔵安定性および機械的安定性が高いこと、水分の揮散により常温でも架橋反応が円滑に進行して、耐熱性、耐溶剤性、耐水性などに優れた塗膜が形成されることを見出し、本発明を完成した。

【0012】すなわち、本発明の水性エマルジョン組成物は、アセトアセチル基などのオキシカルボン酸アシル基が導入されたポリマー粒子を含んでいる。このような水性エマルジョン組成物は、オキシカルボン酸アシル基を有する単量体を含む重合性不飽和単量体を、水性媒体中、乳化重合することにより得ることができる。

【0013】前記ポリマー粒子は、(A)オキシカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体と、(B)オキシカルボン酸アシル基に対して不活性な非反応性の重合性不飽和単量体、例えば、(メタ)アクリル系単量体、スチレン系単量体などの種々の単量体との共重合体で構成してもよい。単量体全体に対するオキシカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体の割合は、例えば、0.5~50重量%程度であってもよい。

【0014】前記水性エマルジョン組成物は、分子内に複数のアミノ基を有する化合物と組合せることにより、架橋性水性エマルジョン組成物とする上で有用である。前記アミノ化合物としては、例えば、ジアミン類、ポリアミン類、ヒドラジン類、ジカルボン酸ジヒドラジド類、炭酸ポリヒドラジド類などが使用できる。ポリマー粒子のオキシ基とアミノ化合物のアミノ基との割合は、例えば、アミノ基/オキシ基(モル比)=0.6~1.4程度の範囲内から適当に選択できる。

【0015】前記架橋性水性エマルジョン組成物は、オキシカルボン酸アシル基が導入されたポリマー粒子を含む水性エマルジョン組成物と、分子内に複数のアミノ基を有する化合物とを混合することにより製造できる。

【0016】なお、本明細書において、「アミノ基」にはアミノ基のみならずヒドラジノ基も含まれるものとし、このような「アミノ基」を有する化合物を「アミノ化合物」と総称する。また、以下、特に言及しない限り、アクリル系単量体とメタクリル系単量体とを(メタ)アクリル系単量体として総称する。さらに、「ガラス転移温度」とは、下記のトボルスキ(Tobolsky)の計算式により算出される値を意味する。

【0017】

$$1/T_g = W_a/T_{ga} + W_b/T_{gb} + \dots$$

〔式中、 T_g は共重合体のガラス転移温度(°K)、 T_{ga} は単量体aのホモポリマーのガラス転移温度(°K)、 T_{gb} は単量体bのホモポリマーのガラス転移温度(°K)、 W_a は単量体aの重量分率、 W_b は単量体bの重量分率を示す〕

本発明の水性エマルジョン組成物において、ポリマー粒子には、オキシカルボン酸アシル基が導入されている。

オキソカルボン酸アシル基には、例えば、グリオキシロイル、ヒルボイル、メトキシメソオキサリル、オキサリアセチル、2-オキソブチリル基などの炭素数2~14程度の α -オキソカルボン酸アシル基；ホルミルアセチル、アセトアセチル、3-オキソバレリル、3-オキソヘキサノイル、2-ベンゾイルアセチルなどの炭素数3~14程度の β -オキソカルボン酸アシル基；4-オキソバレリル基などの炭素数4~14程度の γ -オキソカルボン酸アシル基などが含まれる。これらのなかでも、炭素数3~14程度の β -オキソカルボン酸アシル基が好ましく、特に炭素数3~9程度の β -オキソカルボン酸アシル基、とりわけ炭素数3~6程度の β -オキソカルボン酸アシル基（例えば、アセトアセチル基など）が好ましい。

【0018】なお、前記オキソカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体は、例えば、ヒドロキシ基、アミノ基、アミド基、ウレタン基またはカルボキシ基などのオキソカルボン酸アシル基の導入可能な官能基を有するエチレン性不飽和化合物と、オキソカルボン酸エステル、オキソカルボン酸ハライド、ジケテンなどのオキソカルボン酸アシル化試薬との反応により得ることができる。

【0019】ヒドロキシ基を有するエチレン性不飽和化合物として、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1,3-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどのポリオキシアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート；グリセリンモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレートなどの多価アルコールの（メタ）アクリル酸エステル；2-ヒドロキシプロピル2'-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレートなどヒドロキシアルキル（メタ）アクリロイルオキシアルキルフタレート；N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミドなどのN-（ヒドロキシアルキル）（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。これらのなかでも、ヒドロキシ

アルキル（メタ）アクリレート（例えば、ヒドロキシ-C₁₋₄、アルキル（メタ）アクリレートなど）などのヒドロキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル類などが好ましい。

【0020】アミノ基を有するエチレン性不飽和化合物としては、例えば、2-アミノエチル（メタ）アクリレート、2-（メチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、2-アミノプロピル（メタ）アクリレート、2-アミノブチル（メタ）アクリレートなどのアミノアルキル（メタ）アクリレート；N-（2-アミノエチル）（メタ）アクリルアミド、N-（2-メチルアミノエチル）（メタ）アクリルアミド、N-（2-アミノプロピル）（メタ）アクリルアミドなどのN-（アミノアルキル）（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。これらのなかでも、アミノ-C₁₋₄、アルキル（メタ）アクリレートなどのアミノアルキル（メタ）アクリレートなどが好ましい。

【0021】アミド基を有するエチレン性不飽和化合物としては、例えば、（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。ウレタン基を有するエチレン性不飽和化合物としては、前記ヒドロキシ基を有するエチレン性不飽和化合物と、フェニルイソシアネート、アルキルイソシアネートなどのイソシアネート類との反応生成物などが挙げられる。

【0022】カルボキシ基を有するエチレン性不飽和化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などの不飽和多価カルボン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸モノエステル、フマル酸モノエステルなどの不飽和多価カルボン酸の炭素数1~6のモノアルキルエステルなどが挙げられる。

【0023】前記オキソカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体は、例えば、(i)前記官能基を有するエチレン性不飽和化合物と、対応するオキソカルボン酸エステルとをエステル交換反応に付す方法、(ii)前記官能基を有するエチレン性不飽和化合物と、対応するオキソカルボン酸ハライドとを反応させる方法により製造できる。また、前記オキソカルボン酸アシル基のうち、アセトアセチル基を有する単量体は、(iii)前記官能基を有するエチレン性不飽和化合物と、ジケテンとを反応させることにより製造することができる。

【0024】前記(i)の方法において、オキソカルボン酸エステルとしては、対応するオキソカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなどの炭素数1~4程度、特に炭素数1又は2の低級アルキルエステルなどが好適に用いられる。エステル交換反応は、慣用の方法、例えば、前記エチレン性不飽和化合物と対応するオキソカルボン酸エステルとを、必要に応じて生成するアルコールを留出させながら、室温~1

50℃程度の温度で反応させる方法により行うことができる。反応は、慣用のエステル交換触媒の存在下で行なってもよい。

【0025】前記(ii)の方法において、オキソカルボン酸ハライドとしては、対応するオキソカルボン酸の酸塩化物、酸臭化物などを使用できる。反応は、必要に応じて、トリエチルアミン、ピリジンなどの塩基の存在下、-10~100℃程度の温度で行うことができる。

【0026】また、前記(iii)の方法において、反応は、触媒の存在下又は不存在下で行なうことができ、触媒としては、例えば、第三級アミン(トリエチルアミンなど)、酸(硫酸など)、金属の塩基性塩(酢酸ナトリウムなど)、有機金属化合物などが使用できる。反応は、例えば、-10~180℃程度の温度で行うことができる。

【0027】重合性不飽和単量体は、1分子中に複数のオキソカルボン酸アシル基を有していてもよいが、通常、1分子中に1つのオキソカルボン酸アシル基を有している場合が多い。オキソカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体としては、例えば、2-ビルボイルオキシエチル(メタ)アクリレート、2-アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(3-オキソバレリルオキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-(2-ベンゾイルアセトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-アセトアセトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-アセトアセトキシブチル(メタ)アクリレート、2-アセトアセトキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-アセトアセトキシ-3-クロロプロピル(メタ)アクリレート、2-(4-オキソバレリルオキシ)エチル(メタ)アクリレートなどのオキソカルボン酸アシルオキシアルキル(メタ)アクリレート；グリセリンモノ(メタ)アクリレートジアセトアセテートなどの多価アルコールのモノ(メタ)アクリレートオキソカルボン酸エステル；2-アセトアセトキシプロピル 2'-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタレートなどのオキソカルボン酸アシルオキシアルキル

(メタ)アクリロイルオキシアルキルフタレート；2-(ビルボイルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(アセトアセチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ベンゾイルアセチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(アセトアセチルアミノ)プロピル(メタ)アクリレート、2-(アセトアセチルアミノ)ブチル(メタ)アクリレート、N-[2-(アセトアセチルアミノ)エチル](メタ)アクリルアミド、N-[2-(アセトアセチルアミノ)プロピル](メタ)アクリルアミド、2-(4-オキソバレリルアミノ)エチル(メタ)アクリレートなどのオキソカルボン酸アシルアミノアルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの単量体は一種又は二種以上組合せて使用できる。

【0028】これらの単量体のなかでも、オキソカルボン酸アシルオキシアルキル(メタ)アクリレートなどのオキソカルボン酸アシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルなどが好ましい。さらに好ましい単量体には、炭素数3~9のオキソカルボン酸アシル基を有する(メタ)アクリル酸エステル[例えば、炭素数3~9のオキソカルボン酸アシル基を有する(オキソカルボン酸アシルオキシ)-C₁₋₄アルキル(メタ)アクリレートなど]、特に、炭素数3~6のオキソカルボン酸アシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルが含まれる。とりわけ、アセトアセチル基を有する(メタ)アクリル酸エステル[例えば、2-アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレートなどのアセトアセトキシ-C₁₋₄アルキル(メタ)アクリレートなど]などが好ましい。

【0029】ポリマー粒子へのオキソカルボン酸アシル基の導入は、オキソカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体を乳化重合することにより行なうことができる。ポリマー粒子は、前記オキソカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体の単独重合体または共重合体であってもよいが、前記(A)オキソカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体と、(B)オキソカルボン酸アシル基に対して不活性な非反応性の共重合可能な重合性不飽和単量体との共重合体であるのが好ましい。

【0030】重合性不飽和単量体全体に対するオキソカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体(A)の割合は、例えば、0.5~50重量%、好ましくは1~15重量%、さらに好ましくは2~10重量%程度である。なお、重合性不飽和単量体全体に対する前記単量体(A)の含有量は、2.5~7.5重量%程度である場合が多い。前記割合が0.5重量%未満では、架橋効果が小さく、塗膜の耐水性、耐溶剤性、耐熱性が不十分となる場合がある。また、前記割合が50重量%を越えると、コストが高くなるとともに、ポリマー粒子のガラス転移温度T_gが低下し、塗膜の硬度が低下する場合がある。

【0031】前記共重合可能な重合性不飽和単量体(B)には、例えば、(メタ)アクリル系単量体、スチレン系単量体、ビニルエステル、非反応性の官能基を有する単量体、その他の非反応性単量体が含まれる。これらの重合性単量体は、同一または異なる系統の単量体が1種または2種以上使用できる。

【0032】(メタ)アクリル系単量体には、例えば、炭素数1~20程度のアシル基、シクロアルキル基、アリール基やアラルキル基を有する(メタ)アクリレートが含まれる。より具体的には、(メタ)アクリル系単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレー

ト、s-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘブチル(メタ)アクリレート、イソヘブチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレートなどのシクロアルキル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレートなどのアリール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどのアラルキル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの(メタ)アクリル系単量体は一種又は二種以上使用できる。(メタ)アクリル系単量体のうち、炭素数1~12、特に1~10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基を有する(メタ)アクリレートが好ましい。

【0033】スチレン系単量体には、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、クロロスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼンなどが含まれる。好ましいスチレン系単量体にはスチレンが含まれる。ビニルエステルとしては、例えば、酢酸ビニル、カブロン酸ビニル、プロピオン酸ビニルやパーサチック酸ビニル(VeoVaなど)などが挙げられる。スチレン系単量体やビニルエステルも一種又は二種以上使用できる。

【0034】非反応性の官能基を有する単量体としては、前記ヒドロキシル基、アミド基、およびカルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物の他；グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物、例えば、グリシジル(メタ)アクリレートなど；エチレン性不飽和スルホン酸、例えば、スチレンスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸ナトリウムなどが含まれる。これらの官能基を有する単量体も一種または二種以上使用できる。

【0035】その他の非反応性単量体としては、例えば、フマル酸エステルやこれらに対応するマレイン酸エステル(例えば、ジエチルフマレート、ジプロピルフマレート、ジブチルフマレート、ジ(2-エチルヘキシル)フマレートなど)、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、ハロゲン化ビニリデン(例えば、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなど)、クロロブレン、オレフィン(例えば、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエンなど)、ビニルアミド類、ビニルピロリドン、N-置換(メタ)アクリルアミド類[例えば、N-(2-ジメチルアミノエチル)(メタ)アクリルアミドなどのN-(ジ置換アミノアルキル)(メタ)アクリルアミド類、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのN-アルコキシアルキル(メタ)アクリルアミド類；ジアセト

ン(メタ)アクリルアミドなど]、(メタ)アクリル酸ジ置換アミノアルキルエステル(例えば、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなど)、モノビニルピリジン類(例えば、ビニルピリジンなど)、ビニルエーテル類(例えば、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのジ置換アミノアルキルビニルエーテルなど)などが挙げられる。その他の単量体も一種又は二種以上使用できる。

10 【0036】好ましい非反応性の重合性不飽和単量体(B)としては、例えば、(1)(メタ)アクリル系単量体(例えば、一種又は二種以上の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとスチレン系単量体との混合物などの(メタ)アクリル酸系単量体を主成分とする単量体)、(2)スチレン系単量体(例えば、スチレン、スチレンと(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどのスチレン系単量体を主成分とする単量体)、(3)ビニルエステル(例えば、酢酸ビニルと(メタ)アクリル系単量体との混合物、酢酸ビニルとベオバ(VeoVa)との混合物など)などが挙げられる。好ましい重合性不飽和単量体(B)には、前記(1)(メタ)アクリル系単量体および(2)スチレン系単量体から選択された少なくとも一種の単量体が含まれる。

20 【0037】さらに好ましい非反応性の重合性不飽和単量体(B)において、複数の不飽和単量体、例えば、(B1)ガラス転移温度50℃以上、好ましくは60~120℃、さらに好ましくは70~110℃程度の硬質ポリマーを形成する少なくとも1つの硬質単量体と、(B2)ガラス転移温度25℃以下、好ましくは-100℃~0℃、さらに好ましくは-10~-100℃程度の軟質ポリマーを形成する少なくとも1つの軟質単量体とを組合せるのが好ましい。

【0038】硬質単量体(B1)としては、例えば、炭素数1~6程度のメタクリル酸アルキルエステル(例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチルなど)、スチレン系単量体(例えば、スチレン)、アクリロニトリルなどが挙げられる。好ましい硬質単量体には、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、スチレン、アクリロニトリルが含まれる。

30 【0039】軟質単量体(B2)としては、例えば、炭素数1~12程度アルキル基を有するアクリル酸エステルおよび炭素数4~12程度アルキル基を有するメタクリル酸エステル(例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸ラウリルなど)などが挙げられる。好ましい軟質単量体には、炭素数2~10程度アルキル基を有するアクリル酸エステルが含まれる。

【0040】硬質単量体(B1)と軟質単量体(B2)との割合は、硬質単量体/軟質単量体=20~80/80~20重量%、好ましくは25~70/75~30重量%、さらに好ましくは30~60/70~40重量%程度である。硬質単量体(B1)の使用量が、20重量%未満であると、被膜の平滑性、光沢が低下し、80重量%を越えると耐水性が低下し易い。

【0041】前記重合性不飽和単量体(B)は、ガラス転移温度-60℃~50℃、好ましくは-50℃~40℃、さらに好ましくは-40℃~30℃程度の単独又は共重合体を形成する不飽和単量体、特に前記ガラス転移温度の共重合体を形成する複数の不飽和単量体で構成されているのが好ましい。このようなガラス転移温度を有する共重合体は、前記硬質単量体(B1)と軟質単量体(B2)とを組合せて重合することにより形成できる。

【0042】密着性、エマルジョンの安定性を高めるため、前記重合性不飽和単量体(B)は、さらに、酸性モノマー、好ましくはカルボキシル基又はその塩を有する不飽和単量体(B3)、特に α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸又はその塩を含むのが好ましい。好ましい α 、 β -エチレン性不飽和モノカルボン酸には、(メタ)アクリル酸が含まれる。 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸のカルボキシル基を、アンモニア、アミン類などの塩基性物質で中和すると、エマルジョンの安定性をさらに高めることができる。

【0043】重合性不飽和単量体全体に対するカルボキシル基又はその塩を有する不飽和単量体(B3)の割合は、例えば、0.1~10重量%、好ましくは0.5~7重量%、さらに好ましくは1~5重量%程度である。不飽和単量体(B3)の量が前記範囲を外れると、重合安定性が低下する場合がある。

【0044】好ましい重合性不飽和単量体の組合せには、オキシカルボン酸アシル基(特に、アセトアセチル基)を有する(メタ)アクリル酸エステルと、(メタ)アクリル系単量体およびスチレン系単量体から選択され、かつガラス転移温度-50℃~40℃の重合体を形成する重合性ビニル単量体との組合せが含まれる。この単量体の組合せからなる共重合体において、前記アセトアセチル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの割合は2~10重量%程度、(メタ)アクリル系単量体およびスチレン系単量体から選択され、かつガラス転移温度-50℃~40℃の重合体を形成する重合性ビニル単量体の割合は98~90重量%程度である。

【0045】特に好ましい重合性不飽和単量体の組合せには、(A)オキシカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体[特に、アセトアセチル基を有する(メタ)アクリル酸エステル[例えば、2-アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレートなどのアセトアセトキシ-C₂、アルキル(メタ)アクリレートなど]]と、

(B1)硬質単量体、(B2)軟質単量体および(B3)

カルボキシル基又はその塩を有する不飽和単量体との組合せが含まれる。この単量体の組合せからなる共重合体において、各単量体の割合は、(A)1~15重量%、(B1)20~80重量%、(B2)20~80重量%、および(B3)0.1~10重量%程度である。

【0046】なお、ポリマー粒子への前記オキシカルボン酸アシル基の導入は、前記官能基を有するエチレン性不飽和化合物と重合性不飽和単量体(B)との混合物を乳化重合し、生成したポリマー粒子とオキシカルボン酸アシル化試薬とを反応させることによりオキシカルボン酸アシル基をポリマー粒子に導入してもよく、前記混合物を重合し、得られた重合体とオキシカルボン酸アシル化試薬とを反応させてオキシカルボン酸アシル基を導入し、生成した重合体を乳化することにより行なってもよい。前記ポリマー粒子や重合体へのオキシカルボン酸アシル基の導入は、前記(i)~(iii)の方法に準じて行うことができる。

【0047】本発明の水性エマルジョン組成物は、慣用の方法により製造できる。例えば、前記オキシカルボン酸アシル基を有する単量体を含む重合性不飽和単量体を、水性媒体中、乳化重合することにより得ることができる。

【0048】乳化重合は、重合開始剤を用いて行うことができる。重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素などの水溶性重合開始剤が挙げられる。重合開始剤は、水溶性のレドックス型重合開始剤系を構成してもよい。重合開始剤の使用量は、特に制限されず、例えば、重合性不飽和単量体全体に対して0.1~5重量%、好ましくは0.2~2重量%程度使用すれば十分である。

【0049】ポリマーの分子量を調整するために、各種の連鎖移動剤、例えば、カテコール類などのアルコール類、チオール類、メルカプタン類などを用いてもよい。連鎖移動剤の使用量は、例えば、重合性不飽和単量体の総量100重量部に対して0.01~3重量部、好ましくは0.05~2.5重量部程度である。

【0050】なお、乳化重合に際して、種々の乳化剤、例えば、アニオン系界面活性剤(例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムなど)、ノニオン系界面活性剤(例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプリピレンブロックコポリマーなど)などの界面活性剤、ポリビニルアルコールや水溶性ポリマ

10

20

30

40

50

一などの保護コロイドを用いることができる。なお、重合性不飽和基を有する反応性乳化剤を用いる場合には、前記乳化剤は必ずしも必要ではない。乳化剤の使用量は、例えば、重合性不飽和単量体全体に対して0.1～10重量%、好ましくは0.5～7重量%、さらに好ましくは1～5重量%程度である。

【0051】重合方法は、慣用の乳化重合法に準じて行なうことができ、例えば、重合性不飽和単量体を一括して仕込んで重合する方法、重合性不飽和単量体を連続的に又は間欠的に供給して重合する方法などが挙げられる。また、連続的に供給する場合には、重合性不飽和単量体を滴下しながら重合する方法、単量体を予め乳化して重合するブレエマルジョン法、又は前記の方法を組み合わせた方法などを採用できる。

【0052】さらに、複数の重合性不飽和単量体を共重合する場合、例えば、前記オキソカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体(A)と重合性不飽和単量体(B)とを共重合する場合、単量体(A)を重合後期に添加したり、重合後期に添加する単量体中の単量体

(A)の濃度を高めることにより、ポリマー粒子の表層部におけるオキソカルボン酸アシル基の濃度を高めてもよい。このような方法では、前記オキソカルボン酸アシル基を有する重合性不飽和単量体(A)の使用量を低減できる場合がある。また、乳化重合においては、多段重合法、シード重合法などの慣用の方法も採用できる。

【0053】重合反応は、重合開始剤の種類に応じて選択でき、通常40～100℃、好ましくは50～90℃、さらに好ましくは60～85℃程度で行うことができ、反応時間は、通常1～12時間(例えば、2～10時間)程度である。

【0054】酸性のモノマーを用いる場合、乳化重合の開始から終了に至る適当な段階、または乳化重合後に、塩基性物質を加えて、pHを調整すると、エマルジョンの重合安定性、凍結安定性、機械安定性、化学安定性などを向上させることができる。エマルジョンのpHは、特に限定されないが、例えば5以上、好ましくは6以上、さらに好ましくは6～9程度の中性～弱アルカリ性領域である場合が多い。pHが5未満の場合には、塗膜形成時に十分な架橋効果が得られない場合がある。なお、pHが9を越えても、塗膜形成時に架橋反応は進行するが、アルカリ性が強くなるため取扱いに注意する必要があるが生じる。

【0055】前記塩基性物質としては、有機塩基(例えば、モノメチルアミン、モノエチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの鎖状アミン類；モルホリン、ピペリジンなどの環状アミン類；モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類；ピリジンなどの含窒素複素環化合物など)、無機塩基(例えば、アンモニア、水酸化カリウ

ム、水酸化ナトリウムなど)を使用できる。

【0056】前記水性エマルジョン組成物において、ポリマー粒子の粒子径は、造膜性、分散安定性、機械的安定性などを損わない範囲であればよく、例えば、0.01～1μm、好ましくは0.01～0.5μm、さらに好ましくは0.01～0.3μm程度である。

【0057】本発明の架橋性水性エマルジョン組成物は、前記オキソカルボン酸アシル基が導入されたポリマー粒子に加えて、分子内に複数のアミノ基を有するアミノ化合物を含んでいる。

【0058】前記アミノ化合物において、アミノ基に結合する水素原子の1つは、メチル、エチル基などの低級アルキル基などで置換されていてもよい。このようなアミノ化合物には、例えば、ジアミン類、ポリアミン類、ヒドラジン類、ジカルボン酸ジヒドラジド類、炭酸ポリヒドラジド類などが含まれる。これらのアミノ化合物は一種又は二種以上使用できる。

【0059】前記ジアミン類としては、例えば、エチレンジアミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミンなどのポリメチレンジアミン、およびo-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミンなどの炭素数2～20程度の脂肪族ジアミン；エチレングリコールビス(2-アミノエチル)エーテルなどのポリエーテルジアミン；1, 2-シクロヘキシルジアミン、1, 4-シクロヘキシルジアミンなどの炭素数3～10程度の脂環式ジアミン；1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、1, 4-ナフチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンなどの炭素数6～20程度の芳香族ジアミンなどが挙げられる。

【0060】ポリアミン類としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなどのポリエチレンポリアミンなどの炭素数4～20程度のポリアルキレンポリアミン；1, 2, 3-トリアミノプロパンなどの炭素数3～20程度の脂肪族トリアミン；1, 2, 3-アミノベンゼンなどの炭素数6～20程度の芳香族トリアミンなどが例示できる。

【0061】ヒドラジン類としては、例えば、ヒドラジン、1, 6-ジヒドラジノヘキサン、1, 4-ジヒドラジノベンゼン、1, 4-ジアミノビペリジンなどが挙げられる。

【0062】ジカルボン酸ジヒドラジド類としては、例えば、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドなどの炭

素数2~14程度の飽和脂肪族ジカルボン酸ジヒドラジド；マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド、シトラコン酸ジヒドラジド、メサコン酸ジヒドラジドなどの炭素数4~14程度の不飽和脂肪族ジカルボン酸ジヒドラジド；1,4-シクロヘキサンジカルボン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、1,5-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジドなどの炭素環式ジカルボン酸ジヒドラジド；3,5-ピリジンジカルボン酸ジヒドラジドなどの複素環式ジカルボン酸ジヒドラジドなどが例示できる。炭酸ポリヒドラジド類には、炭酸ジヒドラジドなどが含まれる。

【0063】これらのアミノ化合物のうち、ジアミン類、ポリアミン類、ヒドラジン類、ジカルボン酸ジヒドラジド類などが好ましい。さらに好ましいアミノ化合物には、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの炭素数2~12程度のポリメチレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどの炭素数4~16程度のポリエチレンポリアミン；ヒドラジン類；コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジドなどの炭素数2~12程度の飽和脂肪族ジカルボン酸ジヒドラジドなどが好ましい。

【0064】前記アミノ化合物は、水性エマルジョン組成物の溶媒系に不溶又は難溶であってもよいが、通常、可溶又は分散可能である場合が多い。このようなアミノ化合物には、通常、水溶性又は親水性アミノ化合物が含まれる。

【0065】本発明の架橋性水性エマルジョン組成物において、ポリマー粒子のオキシ基に対するアミノ化合物のアミノ基の割合は、例えば、アミノ基/オキシ基（モル比）=0.6~1.4、好ましくは0.8~1.2、さらに好ましくは0.9~1.1程度である。前記オキシ基に対するアミノ基の割合（モル比）が0.6未満では、未反応のオキシ基が残存するため、架橋反応にオキシ基を有効に利用できず、前記割合が1.4を越えると、前記アミノ化合物が塗膜中に残存するため、塗膜の耐水性が低下する場合がある。

【0066】特に好ましい架橋性水性エマルジョンは、炭素数2~12のポリメチレンジアミン、炭素数4~16のポリエチレンポリアミン、ヒドラジン類および炭素数2~12の飽和脂肪族ジカルボン酸ジヒドラジドから選ばれた少なくとも1種の化合物を含み、かつポリマー粒子のオキシ基（例えば、アセトアセチル基）に対するアミノ化合物のアミノ基の割合が、アミノ基/オキシ基（モル比）=0.8~1.2、特に0.9~1.1である。

【0067】本発明の架橋性水性エマルジョン組成物には、上記のように、分子内にオキシ基を有するポリマー粒子と、分子内に複数のアミノ基を有する化合物とが水系で共存している。そのため、架橋反応が殆ど進行せ

ず、貯蔵安定性のみならず機械的安定性が著しく高い。なお、前記水性エマルジョン組成物は混和安定性、分散安定性が高いため、前記アミノ化合物を添加しても、貯蔵安定性、機械的安定性が損われない。

【0068】そして、本発明の架橋性水性エマルジョン組成物では、塗膜形成時には、水の蒸発により、ポリマー粒子のオキシ基と前記化合物のアミノ基との脱水縮合反応が円滑に進行し、グリシジル基とカルボキシル基やアミノ基との架橋反応に比べて、架橋効率が低い。そのため、10~40℃程度の常温であっても、ポリマーが架橋し、耐熱性、耐溶剤性、耐水性の良好な架橋塗膜が得られる。なお、本発明の架橋性水性エマルジョン組成物は、必要に応じて、加熱によって架橋させることもできる。また、本発明の架橋性水性エマルジョン組成物は、一液型であって、しかも中性領域で使用できるため、取扱性に優れる。

【0069】本発明の架橋性水性エマルジョン組成物は、前記オキシカルボン酸アシル基が導入されたポリマー粒子を含む水性エマルジョン組成物と、前記分子内に複数のアミノ基を有する化合物を混合するという簡単な操作で得ることができる。前記水性エマルジョンとアミノ化合物との混合は、慣用の混合方法、例えば、攪拌、振盪などの操作により行うことができる。なお、混合に際して、アミノ化合物は水性エマルジョン組成物に直接添加してもよく、水やアルコールなどの希釈剤で希釈して添加してもよい。

【0070】本発明の水性エマルジョン組成物および架橋性水性エマルジョン組成物には、用途に応じて種々の添加剤、例えば、成膜助剤、界面活性剤などの分散剤や乳化剤、表面調整剤、防腐剤、防菌剤、消泡剤、着色顔料、体質顔料、充填剤、増粘剤、可塑剤、防錆剤、有機溶剤（例えば、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、セロソルブ類、カルビトール類、脂肪族、脂環族又は芳香族炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類やエーテル類など）などを添加してもよい。

【0071】本発明の水性エマルジョン組成物および架橋性水性エマルジョン組成物は、被覆剤、塗料、印刷インキ、接着剤、紙加工、繊維加工、セメント混和剤など広い範囲で使用できる。

【0072】

【発明の効果】本発明の水性エマルジョン組成物は、オキシカルボン酸アシル基が導入されたポリマー粒子を含むので、分子内に複数のアミノ基を有する化合物と併用することにより、常温で架橋塗膜を形成する架橋性水性エマルジョン組成物を得る上で有用である。

【0073】また、架橋性水性エマルジョン組成物は、室温で容易に架橋塗膜を形成できる。この架橋性水性エマルジョン組成物は、一液型であっても貯蔵安定性および機械的安定性に優れる。さらに、取扱性に優れると共に

に、官能基を架橋反応に有効に利用でき、耐熱性、耐溶剤性、耐水性の良好な架橋塗膜を形成できる。

【0074】本発明の方法では、特殊な方法によることなく、前記の如き優れた特性を有する水性エマルジョン組成物および架橋性水性エマルジョン組成物を、簡便に製造できる。

【0075】

【実施例】以下に、実施例および比較例に基づいて、本発明をより詳細に説明する。

【0076】実施例1

攪拌機、還流コンデンサ、滴下装置および温度計を備えた反応器（2リットルフラスコ）に、純水359.5g及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム5gを仕込み、窒素雰囲気下、温度80℃に加熱し、攪拌しながら、過硫酸アンモニウム2.5gを添加して溶解した。

【0077】次いで、スチレン210g、n-ブチルアクリレート240g、アクリル酸10g、アセトアセトキシエチルメタクリレート20g、純水140g及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム13gの乳化混合物を、反応器内に3時間に亘って連続的に滴下した。滴下終了後、さらに1時間加熱を継続した後、室温まで冷却し、中和剤としてアンモニア水を添加して、pHを7に調整した。得られた水性エマルジョン組成物の固形分は49.8重量%、粘度は400cps（室温、以下同じ）、平均粒子径は143nmであった。

【0078】得られた水性エマルジョン組成物に、ヘキサメチレンジアミン5.5gを添加し、架橋性水性エマルジョン組成物を得た。

【0079】実施例2

実施例1と同様の反応器に、純水259.5g及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム8gを仕込み、窒素雰囲気下、温度80℃に加熱し、攪拌しながら、過硫酸アンモニウム2.5gを添加して溶解した。

【0080】次いで、メチルメタクリレート200g、2-エチルヘキシルアクリレート250g、メタクリル酸10g、アセトアセトキシエチルメタクリレート20g、純水240g及びポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム10gの乳化混合物を、反応器内に3時間に亘って連続的に滴下した。滴下終了後、さらに1時間加熱を継続した後、室温まで冷却し、中和剤としてアンモニア水を添加してpHを7に調整した。得られた水性エマルジョン組成物の固形分は49.9重量%、粘度は600cps、平均粒子径は126nmであった。

【0081】得られた水性エマルジョン組成物に、ヘキサメチレンジアミン5.5gを添加し、架橋性水性エマルジョン組成物を得た。

【0082】実施例3

ヘキサメチレンジアミン5.5gに代えてアジピン酸ジヒドラジド8.2gを用いる以外、実施例1と同様にし、架橋性水性エマルジョン組成物を得た。

【0083】実施例4

アセトアセトキシエチルメタクリレート10gを用いる以外は、実施例1と同様にし、架橋性水性エマルジョン組成物を得た。なお、ヘキサメチレンジアミン添加前の水性エマルジョン組成物の固形分は49.3重量%、粘度は500cps、平均粒子径は138nmであった。

【0084】比較例1

アセトアセトキシエチルメタクリレート20gに代えて、グリシジルメタクリレート20gを用いる以外、実施例1と同様にし、水性エマルジョン組成物を調製した。この水性エマルジョン組成物の固形分は49.7重量%、粘度は390cps、平均粒子径は145nmであった。この水性エマルジョン組成物には、ヘキサメチレンジアミンを添加しなかった。

20 【0085】比較例2

比較例1と同様にし得られた水性エマルジョン組成物に、ヘキサメチレンジアミン5.5gを添加し、架橋性水性エマルジョン組成物を得た。

【0086】比較例3

アセトアセトキシエチルメタクリレート及びヘキサメチレンジアミンを用いることなく、実施例1と同様にし、水性エマルジョン組成物を得た。この水性エマルジョン組成物の固形分は48.8重量%、粘度は550cps、平均粒子径は129nmであった。

30 【0087】前記実施例および比較例で得られたエマルジョン組成物の造膜性、機械安定性、貯蔵安定性、および、前記水性エマルジョン組成物の乾燥被膜の耐熱性、耐水性、ゲル含有率について、下記の試験方法により調べた。

【0088】（1）造膜性：エマルジョン組成物をガラス板〔10cm×20cm×2mm（厚み）〕上に乾燥後の塗布量10g/m²で塗布して室温乾燥し、目視により下記の基準で造膜性を評価した。

【0089】○：透明で均一な被膜が得られる

40 ×：被膜にクラックが生じる

（2）機械安定性：マロン式試験機を用い、回転速度1000rpm、荷重25kg、回転時間15分間の条件で、エマルジョン組成物に機械的摩擦力を作用させた。生成した粗粒子を100メッシュのフィルターで濾過した後、濾液を乾燥して重さを測定し、エマルジョン組成物1kg当りの発生粗粒子量（mg/kg）を求めた。

【0090】（3）貯蔵安定性：密閉した容器にエマルジョン組成物を入れて50℃で1ヶ月貯蔵し、粘度の変化を調べた。粘度変化の初期粘度に対する割合（%）を

50 求め、下記の基準で評価した。

【0091】○：±10%

△：±10%～±20%

×：±20%

(4) 耐熱性：エマルジョン組成物をアルミ箔にバーコーターNo. 6で塗布し、上質紙を張り合わせてゴムローラーで圧着した後、室温で7日間養生し、試験片とした。この試験片をヒートシールテスターで60秒間ヒートシールし、外観異常が発生する温度を求めた。

【0092】(5) 耐水性：エマルジョン組成物をテフロン製板上に塗布し、室温で7日間乾燥して、厚さ約10μmのフィルムを作製し、試験片とした。この試験片を3日間水に浸漬した後、目視により試験片の白化状態を観察し、下記の基準で評価した。

【0093】◎：透明

○：わずかに白化

△：かなり白化

*×：白化

(6) ゲル含率：前記(5)と同様にして作製した試験片の重量(W₁)を測定した後、前記試験片を3日間酢酸エチルに浸漬した。酢酸エチルに溶解した固形分の重量(W₂)を求め、次式によりゲル含率を計算した。

【0094】

ゲル含率(%) = [(W₁ - W₂) / W₁] × 100

結果を表に示す。なお、比較例1および2で得られたエマルジョン組成物の貯蔵安定性試験では、何れも粘度が著しく低下した。表より明らかなように、実施例の水性エマルジョン組成物は、比較例の水性エマルジョン組成物に比べて、造膜性、機械安定性、貯蔵安定性に優れると共に、得られる被膜の耐熱性、耐水性およびゲル含率が著しく改善される。

【0095】

【表1】

*
表

	エマルジョン組成物			被 膜		
	造膜性	機械安定性(mg/kg)	貯蔵安定性	耐 熱 性(℃)	耐水性	ゲル含率(%)
実施例1	○	2	○	≥250	◎	94
実施例2	○	4	○	≥250	◎	88
実施例3	○	2	○	≥250	◎	90
実施例4	○	2	○	150	○	82
比較例1	×	10	×	100	×	54
比較例2	×	8	×	120	△	62
比較例3	○	2	○	60	×	0